

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **01050429 A**(43) Date of publication of application: **27.02.89**

(51) Int. Cl.

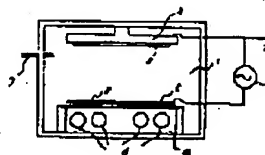
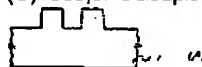
H01L 21/318
H01L 21/94(21) Application number: **62207525**(22) Date of filing: **20.08.87**(71) Applicant: **SEMICONDUCTOR ENERGY LAB
CO LTD**(72) Inventor: **YAMAZAKI SHUNPEI
ITO KENJI****(54) FORMATION OF INSULATING FILM****(57) Abstract:**

PURPOSE: To make it possible to form an interlayer insulating film having a flat and smooth surface, by forming a silicon oxide film of a specified thickness on a substrate or performing photochemical vapor phase reaction, and forming a film in the same reaction chamber by a plasma CVD method using a liquid reaction means.

CONSTITUTION: As a reacting gas, a silicide gas, e.g., methyl silane ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, $(\text{HzSi}(\text{CH}_3)_2)$, TOES ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) or the like, which is in a liquid state at room temperature or desirably at a temperature of 100°C or less (atmospheric pressure), is used. At first, silicon oxide film 10 is formed on a substrate having irregular shape by an optical CVD method. The surface is uniformly covered along the irregular shape. Thereafter, high frequency power is applied between a mesh electrode 8 on a light transmitting window 5 and a substrate supporting body 2 from a power source 9. At this time, TOES/ N_2O is used as a reactive gas. Other conditions are made to be the same as in an optical CVD method. A silicon oxide film 11 is formed by a plasma CVD method. Thus, a film is selectively formed in the

recess part, and the upper part is made flat.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio



⑫ 公開特許公報(A)

昭60-111480

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)6月17日

H 01 L 33/00
21/2056666-5F
7739-5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 薄膜発光素子

⑯ 特 願 昭58-218587

⑰ 出 願 昭58(1983)11月22日

⑱ 発 明 者 川 久 慶 人 川崎市幸区小向東芝町1 東京芝浦電気株式会社総合研究
所内⑲ 発 明 者 伊 東 宏 川崎市幸区小向東芝町1 東京芝浦電気株式会社総合研究
所内

⑳ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 川崎市幸区堀川町72番地

㉑ 代 理 人 弁理士 則近 憲佑 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

薄膜発光素子

2. 特許請求の範囲

(1) 電場を印加して発光を呈する薄膜発光素子に於いて、禁制帯幅 E_1 なる第1の非晶質半導体薄膜と禁制帯幅 E_2 (ただし $E_1 > E_2$)なる第2の非晶質半導体薄膜を積層して内部に少くとも一つの量子ウェルを形成した発光層を用い、かつ前記第1の薄膜がケイ素、水素、酸素、炭素を含む非晶質半導体薄膜から構成され、前記第2の薄膜はケイ素、炭素、水素を含む非晶質半導体薄膜から構成されたことを特徴とする薄膜発光素子。

(2) 第1の非晶質半導体薄膜は、テトラメチルシランと酸素の混合ガスのグロー放電分解により堆積したものであり、第2の非晶質半導体薄膜はテトラメチルシラン、あるいはテトラメチルシランとシランのグロー放電分解により堆積したものである前記特許請求の範囲第1項記載の薄膜発光素子。

(3) 第1の非晶質半導体薄膜は、テトラメチルシランと酸素の混合ガスの光CVD法により堆積したものであり、第2の非晶質半導体薄膜はテトラメチルシラン、あるいはテトラメチルシランとシランの光CVD法により堆積したものである前記特許請求の範囲第1項記載の薄膜発光素子。

3. 発明の詳細な説明

(発明の属する技術分野)

本発明は、ケイ素を含む非晶質半導体薄膜を用いた電場発光型の発光素子に関する。

(従来技術とその問題点)

禁制帯幅の異なるケイ素を含む非晶質半導体薄膜を交互に積層して量子井戸を形成した発光層を有する、電場印加によって発光を呈する発光素子は、従来の薄膜発光素子に比べて、低電圧、駆動が可能であり、高輝度特性を有するといった特徴を有していることが当発明者らにより示された特願昭58-56171。

低電圧駆動、高輝度特性を有する理由としては、禁制帯幅の異なる非晶質半導体層界面において、

非常に強い電界領域が生じ、キャリアが強く加速され、電子なだれ増倍効果が強調されるためと考えられる。しかし、禁制帯幅の広い非晶質半導体薄膜を炭素、ケイ素、および水素を含む非晶質炭化ケイ素膜で形成し、禁制帯幅の狭い非晶質半導体薄膜として、水素を含む非晶質ケイ素膜で形成した場合は、輝度が比較的小さかった事、また、可視領域全体にわたった白色発光が得られないといった問題があった。この原因としては、発光層の発光効率が不十分であること、および禁制帯幅の狭い非晶質半導体層の禁制帯幅が可視領域にないためと考えられる。

〔発明の目的〕

本発明は上記の点に鑑みなされたもので、炭素、ケイ素、酸素、水素を含む非晶質半導体薄膜を用いて、高輝度で可視領域全域にスペクトルを有する発光が得られる構造とした発光素子を提供することを目的とする。

〔発明の概要〕

本発明は、禁制帯幅の異なる2種の非晶質半導

(3)

体薄膜を交互に積層して量子井戸を形成した発光層を用いた発光素子の改良に関するものである。即ち量子井戸部の禁制帯幅は $E_2 = 2.8\text{ eV}$ 、バリア部の禁制帯幅は 5 eV 以上であり、量子井戸部とバリア部の遷移領域を 10 \AA とすると遷移領域での電界強度は $1.1 \times 10^7 \text{ V/cm}$ 以上にも達する。この値は、量子井戸部に $a\text{-Si}=\text{H}$ 膜を用いた場合に比べ倍以上大きく、伝導帯、伝電子帯を走行するキャリアは強く加速され、電子なだれ増倍効果がさらに強調され、発光に必要な電圧をさらに低減する事が可能となる。

また、量子井戸となる非晶質半導体層の禁制帯幅が、 2.8 eV と可視光エネルギー領域にあり、そのフォトルミネセンス効率が $a\text{-Si}=\text{H}$ に比べ1ヶタ以上高いために、量子井戸部に $a\text{-Si}=\text{H}$ を用いた場合よりもさらに発光輝度が高くなり、しかも可視領域全域にスペクトルを持つ白色発光が得られる。

〔発明の実施例〕

以下本発明の実施例を説明する。第1図は、1実施例の発光素子の断面構造を示す、11は、ガラ

(5)

体薄膜を交互に積層して量子井戸を形成した発光層を用いた発光素子の改良に関するものである。

即ち第1の電極が形成された基板上に禁制帯幅 E_1 なる炭素、ケイ素、酸素、および水素を含む第1の非晶質炭化ケイ素膜で禁制帯幅 E_2 (ただし $E_1 > E_2$) なる炭素、ケイ素、水素を含む第2の非晶質炭化ケイ素膜をはさんだ構造を単位発光層としてこれを一層以上積層し、この発光層表面に第2の電極を設けて発光素子を構成する。

〔発明の効果〕

本発明によれば、室温において可視光領域全域にスペクトルを持つ高輝度白色発光を呈する、発光素子が得られる。量子井戸となる第2の非晶質半導体薄膜として、炭素、ケイ素、水素を含む非晶質炭化ケイ素膜 ($a\text{-SiC}=\text{H}$)、バリア部となる。第1の非晶質半導体薄膜として、炭素、ケイ素、酸素、水素を含む非晶質炭化ケイ素膜 ($a\text{-SiC}=\text{O}=\text{H}$) を用い、これらをブロー放電分解法により交互に積層して発光層を形成する。この際量子井戸部となる $a\text{-SiC}=\text{H}$ 膜を $10\sim 100\text{ \AA}$ 、バリア部となる $a\text{-SiC}=\text{O}=\text{H}$ 膜を $100\sim 1000\text{ \AA}$ 程度堆積すると優れた量子効果が得られる。即ち量子井戸部の禁制帯幅は $E_2 = 2.8\text{ eV}$ 、バリア部の禁制帯幅は 5 eV 以上であり、量子井戸部とバリア部の遷移領域を 10 \AA とすると遷移領域での電界強度は $1.1 \times 10^7 \text{ V/cm}$ 以上にも達する。この値は、量子井戸部に $a\text{-Si}=\text{H}$ 膜を用いた場合に比べ倍以上大きく、伝導帯、伝電子帯を走行するキャリアは強く加速され、電子なだれ増倍効果がさらに強調され、発光に必要な電圧をさらに低減する事が可能となる。

(4)

基板であり、この上に第1の電極として透明導電膜 (SnO_2 , In_2O_3 , $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ 等) を用いた透明電極12が形成されて、この上に Y_2O_3 等の強誘電体膜13を介して量子井戸構造を形成する。炭素、酸素、ケイ素、水素を含む非晶質半導体膜の積層構造からなる発光層14が形成されている。発光層14の表面には Y_2O_3 等の強誘電体膜15を介して第2の電極である金属電極16が形成されている。

なお、この構造は基板側を光の出射側とする場合である。基板に不透明な金属等を用いた場合には、上面の第2の電極および強誘電体膜を透明材料で形成すれば良い。

発光層14は、第1の非晶質半導体膜として、 $a\text{-SiC}=\text{O}=\text{H}$ 、第2の非晶質半導体膜として $a\text{-SiC}=\text{H}$ を用いた積層構造であって、第2図(a)に示すとおりである。即ち、まず基板側に $a\text{-SiC}=\text{O}=\text{H}$ 膜14a1を $500\sim 2000\text{ \AA}$ 形成し、この上に、 $a\text{-SiC}=\text{H}$ 膜14b1を $d_1=10\sim 100\text{ \AA}$ の厚さに、続いて $a\text{-SiC}=\text{O}=\text{H}$ 膜14a2を $d_2=100\sim 1000\text{ \AA}$ の厚さに形成し、以下同様の繰返して $a\text{-SiC}=\text{H}$ (14a3, 14a4, ...) / $a\text{-SiC}=\text{H}$ (14b2, 14

(6)

$b_n, \dots, 14b_{n-1}$)の積層構造を得る、最上層の $a-SiC=O=H$ 膜 $14a_n$ は最下層と同様に $500\sim 2000\text{\AA}$ とする。

こうして得られる発光層14のエネルギーバンド図は第2図(b)に示すようになる。

このような発光層14のグロー放電分解による形成方法を第3図を参照して説明する。原料ガスAは、 $a-SiC=O=H$ 膜形成用の H_2 をキャリアガスとするとテトラメチルシランと酸素ガスの混合ガスであり、原料ガスBは $a-SiC=H$ 膜形成用の H_2 をキャリアガスとするテトラメチルシランである。それぞれ質量流量計によって供給量が制御され、バルブ21の操作により交互に切換えられて反応チャンバ22に供給される様になっている。まず反応チャンバ22内の基板ホルダ23に、ガラス基板上にITO膜と Y_2O_3 膜をEB蒸着によりそれぞれ 3000\AA 形成した基板24をセットする。この後排気系25を用いてチャンバ22内を 1×10^{-6} Torr以下の真空まで排気し、基板24をヒーター26により所定温度に加熱し、原料ガスAをチャンバ内22に流す。この時本実施例ではチャンバ内圧力を1Torr 基板温度を

(7)

後、原料ガスAを用いて、前記と同様の条件で $a-SiC=O=H$ 膜を $100\sim 1000\text{\AA}$ 堆積する。本実施例では 100\AA とした。

以下同様の操作を繰返して、10層の $a-SiC=H$ 膜(厚さ 30\AA)と11層の $a-SiC=O=H$ 膜(最下層、及び最上層が 1000\AA それ以外は 100\AA)を交互に堆積した発光層を得た。

発光層最上部の絶縁膜15、第2の電極16として本実施例ではEB蒸着による 3000\AA の Y_2O_3 膜 $2\mu m$ のAl膜をそれぞれ形成した。

こうして得られた発光素子は、交流電界の印加により、高輝度で、可視光領域全域にわたるスペクトルを有する白色発光特性を示す。即ち、発光層には素子に印加した交流電圧による外部電界の他に第4図に示すエネルギーバンド図から明らかな様に、 $a-SiC=O=H$ 膜と $a-SiC=H$ 膜の遷移領域($\sim 10\text{\AA}$)のバンドエッジの差により局所的かつ周期的に約 $1\times 10^7 V/cm$ の強電界が形成される。

この結果、電子をだれ増倍効果が強調され、高輝度な発光特性が得られる。また、本実施例に示

(9)

$350^\circ C$ に、また原料ガスAの流入量をテトラメチルシランの量として4SCCM、酸素ガスの量として2SCCMとした。

チャンバ22内が定常状態になった後、高周波電源27から電力を印加すると、テトラメチルシラン+酸素ガスがグロー放電により分解し基板24上に $a-SiC=O=H$ 膜が堆積される。この時の高周波電力の密度は本実施例では、 $0.3W/cm^2$ とし、第1層の $a-SiC=O=H$ 膜を 1000\AA 形成した。

この後、放電を停止し、原料ガスAの供給も停止して、再びチャンバ22内を十分に排気する。そして原料ガスBをチャンバ22内に供給し、チャンバ内圧力1.0Torr、テトラメチルシラン流量4SCCM、となる様に調整し、この後放電を起こして、量子井戸部となる $a-SiC=H$ 膜を $10\sim 100\text{\AA}$ 堆積する。この際の基板温度は $350^\circ C$ 、印加電力は $0.3W/cm^2$ である。

また本実施例では $a-SiC=H$ 膜を 30\AA の厚さとした。

次に再び放電を停止し、バルブ操作を行なった

(8)

した素子は、量子井戸となる非晶質半導体層が禁制帯が $2.8eV$ と可視光エネルギー領域にあり、また発光効率が $a-Si=H$ も1ケタ以上大きい、テトラメチルシランのグロー放電分解により形成される $a-SiC=H$ 膜を用いているために、量子井戸部に $a-Si=H$ 層を用いた発光素子に比べ、その発光スペクトルは、可視領域全域にわたり、しかも高輝度であった。

上記実施例においては、バリアとなる層を形成する際テトラメチルシラン流量を4SCCM酸素ガス流量を2SCCMとして膜中の酸素濃度 $O/Si+C+O=0.3$ なる $a-SiC=O=H$ 膜を形成した場合を示したが、バリア層となる $a-SiC=O=H$ 膜中の酸素濃度は、 $0.2\leq O/Si+C+O\leq 0.6$ の範囲内にあれば良い。膜中の酸素濃度を変える場合には、原料ガスA中のテトラメチルシランと酸素ガスの流量比を変えれば良い。

また量子井戸となる層を本実施例においては、テトラメチルシランのみで形成した $a-SiC=H$ 膜を用いているが、膜中の酸素濃度 $O/Si+C+O$ 値が

$0 \leq \text{Si} + \text{C} + \text{O} \leq 0.2$ の範囲にあっても、本実施例と様な効果が期待できる。その場合は、本実施例で示したバリア部となる $\text{a-SiC}=\text{O}=\text{H}$ 層の形成方法と同様に、テトラメチルシロキサンガスの混合ガスを原料ガスBとして用いれば良い。ただ本実施例に示したのと同様な効果を得るためには、量子井戸を形成する非晶質半導体層と、バリア部を形成する非晶質半導体層の禁制帯幅のエネルギー差を0.8 eV以上としなければならない。

本実施例においては、非晶質半導体層を形成する際の印加電力、ガス圧力、基板温度を、それぞれ $0.3\text{W}/\text{cm}^2$ 、 1.0Torr 、 350°C としたが、それらは、 $0.1 \sim 0.5\text{W}/\text{cm}^2$ 、 $0.1\text{Torr} \sim 5\text{Torr}$ 、 RT (室温) $\sim 500^\circ\text{C}$ の範囲にあれば良い。

4. 図面の簡単な説明

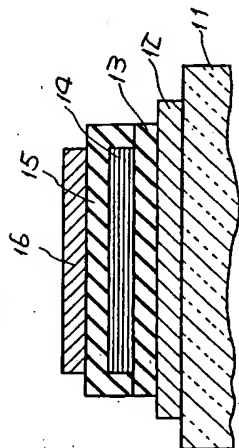
第1図は、本発明の1実施例の発光素子を示す断面図、第2図(a)、(b)はその発光層の積層構造拡大図とエネルギーバンド図、第3図はグロー放電分解による膜形成装置を示す図、第4図は前記発光層の電圧印加時のエネルギーバンド図である。

図において、

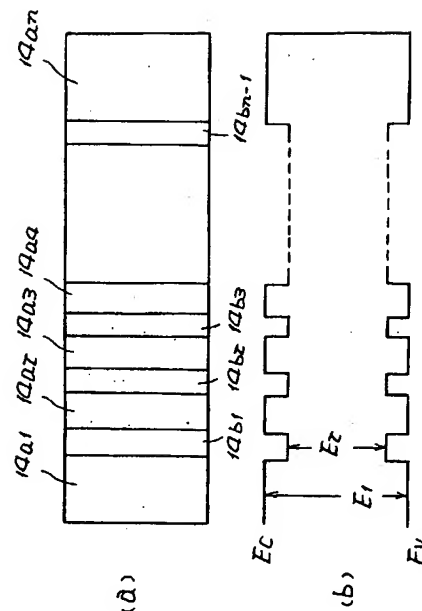
11…透明基板、 12…透明電極、 13、14…強誘電体膜、 14…発光層、
14a1, 14a2 …… 14an …… $\text{a-SiC}=\text{O}=\text{H}$ (第1の非晶質半導体膜)、
14b1, 14b2 …… 14bn-1 …… $\text{a-SiC}=\text{H}$ (第2の非晶質半導体膜)。

代理人 弁理士 則 近 憲 佑
(その他1名)

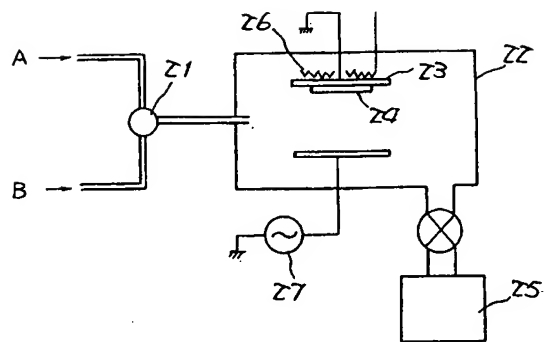
第1図



第2図



第 3 図



第 4 図

